

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-138470

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

B32B 33/00

B32B 27/20

(21)Application number : 11-326594

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1999

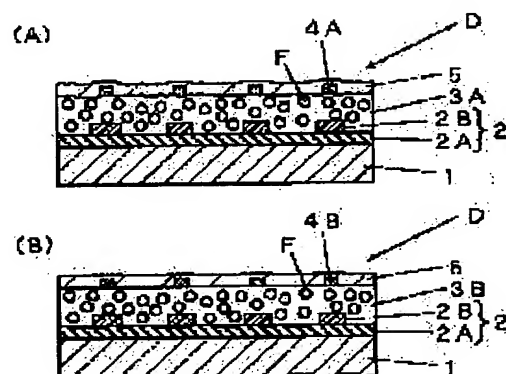
(72)Inventor : KONO KAZUYASU
SUGITA SHIGEKI

(54) DECORATIVE MATERIAL WITH HARDWEARING PROPERTIES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance hardwearing properties without giving rise to a feel of surface roughness and make a surface massive touch representable with sophisticated design.

SOLUTION: This decorative material D is composed of an inner pictorial pattern layer 2, a matted recoatable ionizing radiation-curable resin layer 3A containing a filler F, a partially formed lustrous pictorial pattern layer 4A and a top coat layer 5 consisting of a curable resin, all of these layers being laminated in that order on a base 1. Alternatively, the two layers above the inner pictorial pattern layer 2 are substituted with a lustrous recoatable ionizing radiation-curable resin layer 3B containing the filler F and a partially formed matted pictorial pattern layer 4B respectively. For the curable resin of the top coat layer 5, an ionizing radiation-curable resin or a heat-curable resin are preferable.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-138470
(P2001-138470A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テ-リ-ト* (参考)

B 3 2 B 33/00
27/20

B 3 2 B 33/00
27/20

4 F 1 0 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-326594

(22) 出願日

平成11年11月17日 (1999.11.17)

(71) 出願人

000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者

河野 和保

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者

杉田 茂樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人

100111659

弁理士 金山 聡

最終頁に続く

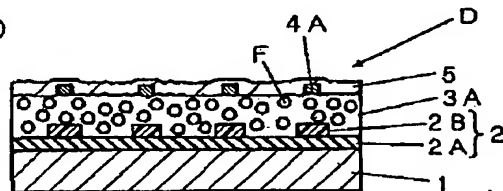
(54) 【発明の名称】 耐摩耗性を有する化粧材

(57) 【要約】

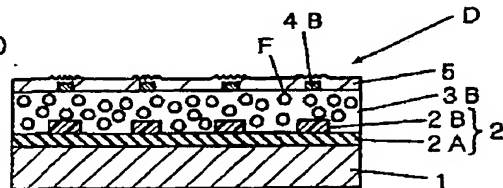
【課題】 表面ざらつき感を起こさずに耐摩耗性を良くし、また高意匠で表面質感も表現可能とする。

【解決手段】 化粧材Dは、基体1上に内部絵柄層2、フィラーFを含有し艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A、部分的に形成された艶有り絵柄層4A、硬化性樹脂からなるトップコート層5を積層する。或いは、内部絵柄層上の2層分については、フィラーを含有し艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3B、部分的に形成された艶消し絵柄層4Bとする。トップコート層の硬化性樹脂には電離放射線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂が良い。

(A)



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に内部絵柄層を有し、該内部絵柄層上にフィラーを含有し艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層を有し、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層上に部分的に形成された艶有り絵柄層を有し、該艶有り絵柄層上に硬化性樹脂からなるトップコート層を有する、耐摩耗性を有する化粧材。

【請求項2】 基体上に内部絵柄層を有し、該内部絵柄層上にフィラーを含有し艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層を有し、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層上に部分的に形成された艶消し絵柄層を有し、該艶消し絵柄層上に硬化性樹脂からなるトップコート層を有する、耐摩耗性を有する化粧材。

【請求項3】 トップコート層の硬化性樹脂が、電離放射線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂である、請求項1又は2記載の耐摩耗性を有する化粧材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、住宅内装や家具等の表面装飾用の化粧紙等として用いられる化粧材に関する。特に、家具の水平面等に使用できる耐久物性（耐摩耗性、耐汚染性）を有する化粧材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば建築物内装、建具等の用途に使用する化粧材のうち、トップコート層とする最表面のトップコート層には、ウレタン樹脂等からなる熱硬化性の2液硬化型樹脂や、或いは紫外線や電子線等の電離放射線で硬化する電離放射線硬化性樹脂等の硬化性樹脂が、耐摩耗性、耐汚染性表面の耐久物性の点から使用されている。そして、特にそれら耐摩耗性や表面硬度をより向上させる為には、該トップコート層中にフィラーを添加する事が多い。例えば、特許第2740943号公報（特開平8-183147号公報）では、基体上に絵柄層を形成した後、その上の最表面層として架橋性樹脂にフィラーを含有させた耐摩耗性樹脂層を設けた構成の化粧材を開示している。また、特開平10-119226号公報では、基体上に絵柄層を形成し、該絵柄層上に、中間層用熱乾燥型電離放射線硬化性樹脂層を形成した上で、最表面層としてトップコート層用電離放射線硬化性樹脂層を形成するが、フィラーは前記の中間層用熱乾燥型電離放射線硬化性樹脂層に含有させた構成の化粧材を開示している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特許第2740943号公報の様に、最表面層となる層にフィラーを含有させた場合、水平面に使用できる十分な耐摩耗性等の物性は付与できるが、その反面、フィラーによって表面の艶が低下すると共に、表面にフィラーが頭出しし、表面ざらつき感が生じ、実際にこれを内装用途（水平面）に使用すると、接触したものを損傷させた

り、摩耗させたりする問題があった。一方、前記特開平10-119226号公報の様に、フィラーを最表面層には含有させずに、内部の層（中間層用熱乾燥型電離放射線硬化性樹脂層）に含有させて、その上にトップコート層を設けた場合では、表面が平滑であり、意匠感・表面質感に乏しいものしか得られなかった。

【0004】そこで、本発明の課題は、耐摩耗性を有する上、優れた意匠感や表面質感も表現できる化粧材を提供することである。

10 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の耐摩耗性を有する化粧材の第1の形態では、基体上に内部絵柄層を有し、該内部絵柄層上にフィラーを含有し艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層を有し、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層上に部分的に形成された艶有り絵柄層を有し、該艶有り絵柄層（及びリコート性電離放射線硬化性樹脂層）上に硬化性樹脂からなるトップコート層を有する構成とした。

【0006】また、本発明の本発明の耐摩耗性を有する化粧材の第2の形態では、基体上に内部絵柄層を有し、該内部絵柄層上にフィラーを含有し艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層を有し、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層上に部分的に形成された艶消し絵柄層を有し、該艶消し絵柄層（及びリコート性電離放射線硬化性樹脂層）上に硬化性樹脂からなるトップコート層を有する構成とした。

【0007】この様に、第1及び第2の形態では共に、フィラーは内部の層の電離放射線硬化性樹脂層に含有させ、且つ該樹脂層はリコート性であるので、該樹脂層を未硬化状態のままに該樹脂層上にトップコート層等を形成した後に該樹脂層を硬化させる様な面倒な事をせず、該樹脂層を硬化させて完成させた後に、該樹脂層上にトップコート層等を密着の問題なく容易に形成でき、自由度の高い構成が可能となり、優れた耐摩耗性が得られることになる。しかも、フィラーは最表面のトップコート層には無く、内部の層である電離放射線硬化性樹脂層に含有させてあるので、フィラーによって表面の艶が低下したり、表面にフィラーが頭出しして表面ざらつき感が生じたり、内装用途（水平面）で表面に接触したものを損傷、摩耗させたりする問題を起こさずに、優れた耐摩耗性が得られる。

【0008】そして、第1の形態の化粧材では、内部絵柄層と、その上の艶消しとしたリコート性電離放射線硬化性樹脂層と、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層の上に部分的に形成された艶有り絵柄層との組み合わせによって、艶有り絵柄層の絵柄に同調した艶模様によって優れた表面質感及び意匠感も得られる。しかも、内部絵柄層はリコート性電離放射線硬化性樹脂層の下に設けてあるのでリコート性電離放射線硬化性樹脂（及びトップコート層）で保護され、また、艶有り絵柄層でもトップ

コート層の下に設けてあるのでトップコート層によって保護される結果、これら内部絵柄層、艶有り絵柄層の耐摩耗性は良好なものとなる。

【0009】一方、第2の形態の化粧材では、内部絵柄層と、その上の艶有りとしたリコート性電離放射線硬化性樹脂層と、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層の上に部分的に形成された艶消し絵柄層との組み合わせによって、艶消し絵柄層の絵柄に同調した艶模様によって優れた表面質感及び意匠感も得られる。しかも、内部絵柄層はリコート性電離放射線硬化性樹脂層の下に設けてあるのでリコート性電離放射線硬化性樹脂（及びトップコート層）で保護され、また、艶消し絵柄層でもトップコート層の下に設けてあるのでトップコート層によって保護される結果、これら内部絵柄層、艶消し絵柄層の耐摩耗性は良好なものとなる。

【0010】また、本発明の本発明の耐摩耗性を有する化粧材の第3の形態では、上記いずれかの形態に於いて、トップコート層の硬化性樹脂が、電離放射線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂である構成とした。

【0011】この様に、最表面となるトップコート層に熱硬化性樹脂を使用すれば、安価且つ平易に優れた耐摩耗性が得られ、また、トップコート層に電離放射線硬化性樹脂を使用すれば極めて優れた耐摩耗性が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明の耐摩耗性を有する化粧材について、実施の形態を説明する。

【0013】先ず、図1(A)は、本発明の耐摩耗性を有する化粧材Dの一形態として、基体1上に、全ベタ層2A及び柄パターン層2Bとからなる内部絵柄層2が形成された上に、フィラーFを含有してリコート性を有し且つ艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A、部分的に形成された艶有り絵柄層4A、硬化性樹脂からなるトップコート層5がこの順に形成された構成の化粧材である。トップコート層5は、熱可塑性樹脂でも良いが、好ましくは電離放射線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂で形成する。一方、図1(B)は、図1(A)の構成に於いて、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aを、艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Bとして、その上の艶有り絵柄層4Aを、艶消し絵柄層4Bに置き換えた構成の別の形態の化粧材である。

【0014】以下、更に各層について詳述する。

【0015】〔基体〕基体1としては、形状、材質、その他特性等は特に制限は無い。例えば形状は、シートその他、板、立体物などでも良い。また、材質は、紙系、木質系、金属系、無機非金属系（セラミック系、非セラミック系窯業系等）、樹脂系等である。また、インキ浸透性のあるもの（紙、不織布等）、インキ浸透性の無いもの（樹脂シート等）、いずれでも良い。中でも紙や樹脂シート（フィルム）は代表的であり、これらを基体とし

て用いられ、本発明の化粧材は化粧シートとなり得る。

【0016】また、紙系以外の繊維質基体としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ビニロン、硝子等の繊維からなる不織布等も用いられる。不織布は前記紙系の場合と同様に、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を添加（抄造後樹脂含浸、又は抄造時に内填）させたものでも良い。

【0017】樹脂系では、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、三酢酸セルロース、セロハン、ポリカーボネート等の樹脂等の樹脂材料がある。これら樹脂は、シート、板、立体物として使用される。また、樹脂系では、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂からなる熱硬化性樹脂板、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の樹脂を、硝子繊維不織布、布帛、紙、その他各種繊維質基体に含浸硬化させて複合化した所謂FRP（繊維強化プラスチック）板、等の樹脂板も有る。

【0018】また、木質系では、例えば、杉、檜、樺、ラワン、チーク等からなる単板、合板、パーティクルボード、繊維板、集成材等の木質材料がある。木質系はシート、板、立体物として使用される。また、金属系では、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス鋼、銅等の金属材料がある。金属系はシート（箔）、板、立体物として使用される。また、無機非金属系では、例えば、押し出しセメント、スラグセメント、ALC（軽量気泡コンクリート）、GRC（硝子繊維強化コンクリート）、バルブセメント、木片セメント、石綿セメント、ケイ酸カルシウム、石膏、石膏スラグ等の非セラミックス窯業系材料、土器、陶器、磁器、セッター、硝子、琺瑯等のセラミックス系材料等がある。無機非金属系は主として板や立体物として使用される。

【0019】或いは、上記各種材料の2種以上を接着剤、熱融着等の公知の手段により積層して複合化した基体等も挙げられる。例えば、樹脂含浸紙やFRP等はその一例でもある。

【0020】また、その他特性は、例えばインキ浸透性の有無等である。例えば、インキ浸透性の無い基体は、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリオレフィン系樹脂等による樹脂シート等であ

り、インキ浸透性の有る基体は、例えば印刷用純白紙、紙間強化紙、硬化性樹脂を含浸させた含浸紙等の紙類、織布、不織布等のその他の繊維質基体である。

【0021】基体の厚みは、形状、材質、用途等にもよるが、例えば紙系の様な繊維質基体を使用する場合は、坪量で50～150g/m²程度で、厚みが50～300μm程度が望ましい。

【0022】〔内部絵柄層〕内部絵柄層2は、目的とする意匠表現や要求物性等に応じて、化粧材に於ける従来公知の形成方法・材料で形成すれば良く、特に限定は無い。

【0023】なお、内部絵柄層2は、部分形成と全面形成とで分けられ、図1で例示の如く、任意のパターン形状を表現する為に部分的に形成される柄パターン層2Bと、全面に形成される全ベタ層2Aとに分類することができる。全ベタ層2Aと柄パターン層2Bとは各々単独で使用される事もあるが、通常は、下地としての全ベタ層2Aとその上に形成して絵柄パターンを表現する為の柄パターン層2Bとを組み合わせて使用する事が多い。

【0024】そして、内部絵柄層2は、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、オフセット印刷、電子写真複写、手描（例えば筆描等）等の従来公知の印刷等による形成方法及び材料で形成すれば良い。内部絵柄層は通常、顔料添加で着色した層とする。内部絵柄層が表す絵柄は任意であり、用途に合わせて、例えば木目模様、石目模様、布目模様、タイル調模様、煉瓦調模様、皮紋模様、文字、幾何学模様等である。なお、内部絵柄層のうち全面ベタとなる全ベタ層は、グラビアコート、ロールコート等の公知の塗工法によって塗料で形成する事もできる。

【0025】内部絵柄層2を形成する為のインキ（又は塗料）は、一般的なインキ（又は塗料）同様に、バインダー等からなるビヒクル、顔料や染料等の着色剤、これに適宜加える各種添加剤からなる。バインダーの樹脂には、例えば、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、セルロース系樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂等といった汎用の樹脂を選択出来、単体又はこれらを含む混合物として使用する。但し、リコート性電離放射線硬化性樹脂層との密着性の点で、バインダーの樹脂としては、ニトロセルロース系やアクリル樹脂系は望ましい樹脂である。

【0026】また、着色剤としては、例えば、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニンブルー、インダスレンブルーRS、アニリンブラック等の有機顔料（或いは染料も含む）、アルミニウム、真鍮、等の金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の箔粉からなる真珠光

沢（パール）顔料等を使用すれば良い。

【0027】なお、内部絵柄層2は金属薄膜層等でも良い。金属薄膜層の形成は、アルミニウム、クロム、金、銀、銅等の金属を用い、真空蒸着、スパッタリング等の方法で製膜する。或いはこれらの組み合わせでも良い。該金属薄膜層は、全面に設けても（全ベタ層2Aとなる）、或いは、部分的にパターン状に設けても（柄パターン層2Bとなる）良い。

【0028】〔リコート性電離放射線硬化性樹脂層〕リコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bは、層中にフィラーを含有し、且つリコート性（後塗装適性）を有する電離放射線硬化性樹脂からなる層である。そして、リコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aは艶有りの層であり、リコート性電離放射線硬化性樹脂層3Bは艶消しの層である。また、本発明ではこのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bは、該層上に他の層を形成する前に完全硬化させた後でも密着良く積層できる。したがって、リコート性電離放射線硬化性樹脂層を未硬化又は半硬化等の完全硬化前の状態を維持して、該層上にトップコート層、及び艶消し絵柄層或いは艶有り絵柄層等の上層を、塗工・印刷等で形成しなくても密着良く積層できる。これに対して、トップコート層等の上記上層を、リコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bを完全硬化前の状態としてその上に形成し、この後で、リコート性電離放射線硬化性樹脂層を完全硬化させる場合には、トップコート層等の上層を形成時には、リコート性電離放射線硬化性樹脂層は非粘着状態としなければ、印刷機や塗工機でトップコート層等の上層を形成する事ができない。ところが、リコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bが完全硬化後でもその上にトップコート層等の前記上層を密着良く形成できる場合には、リコート性電離放射線硬化性樹脂層は完全硬化前の状態では粘着状態でも液状状態でも良く、要求物性等に応じて電離放射線硬化性樹脂をその分自由に選択できる利点がある。

【0029】なお、本発明で言う「リコート性」とは、この（リコート性）電離放射線硬化性樹脂層3A又は3B上に、塗膜として、ウレタン系樹脂、電離放射線硬化性樹脂、メラミンアルキド樹脂、その他樹脂等からなるトップコート層、及び艶消し絵柄層や艶有り絵柄層等の上層を、塗液やインキによって積層した際に、実使用上十分な密着性が保持されることを意味する。具体的には例えば、JIS K5400で規定する付着性試験（リコート後の塗膜表面のシリコンや汚れを消しゴムで除去した後、カッターナイフで少なくともリコート性電離放射線硬化性樹脂層にまで達する切り込みを入れ、表面に貼り付けたセロハン粘着テープを剥がして塗膜の剥離状況で評価する方法等）で、リコート性電離放射線硬化性樹脂層と、その上に形成されたトップコート層等の前記上層との層間で、これら層同士が剥離しない密着

強度を有する事である。なお、トップコート層は、通常は塗工法で形成するが、塗工法のみならず、印刷法で全面に形成することも可能である。また、部分形成する、艶消し絵柄層及び艶有り絵柄層は通常は印刷で形成する。そこで、「リコート」、すなわち、再塗工（或いは再塗装）は、塗工法のみならず印刷等の他の手法による積層に対する意味も包含する。

【0030】この様なリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bに用いる電離放射線硬化性樹脂としては、分子中にアクリロイル基等のラジカル重合性不飽和結合、又はエポキシ基等のカチオン重合性官能基を有する、プレポリマー（所謂オリゴマーも包含する）及び／又はモノマーからなる組成物で、紫外線や電子線等の電離放射線により硬化可能なものが用いられる。また、プレポリマー、モノマーは単体又は複数種を混合して用いる。なお、ここで電離放射線とは、分子を重合或いは架橋させ得るエネルギーを有する電磁波又は荷電粒子を意味し、通常、紫外線（UV）又は電子線（EB）が用いられる。

【0031】通常、プレポリマーには、不飽和ポリエステル類、ポリアクリレート類、カチオン重合型エポキシ類等が使用され、モノマーには、スチレン系、アクリル酸エステル系、不飽和カルボン酸アミド等が使用される。

【0032】例えば、分子中にラジカル重合性不飽和基を有するプレポリマーの例としては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、トリアジン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート等が使用できる。なお、（メタ）アクリレートとはメタアクリレート又はアクリレートの意味である。また、分子中にカチオン重合性官能基を有するプレポリマーの例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ化合物等のエポキシ系樹脂、脂肪酸系ビニルエーテル、芳香族系ビニルエーテル等のビニルエーテル系樹脂のプレポリマーがある。

【0033】また、分子中にラジカル重合性不飽和基を有するモノマーの例としては、単官能モノマーでは、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等がある。また、多官能モノマーでは、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等もある。

【0034】なお、リコート性を電離放射線硬化性樹脂からなる層に付与してリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bとする為には、電離放射線硬化性樹脂硬

化物の平均架橋間分子量が200～1000程度になる様に設計する事が好ましい。平均架橋間分子量を制御する手段として、平均架橋間分子量を上げる場合は、添加モノマー濃度を減らす、プレポリマーやアクリレートモノマーの官能基数を減らすといった手段がある。一方、平均架橋間分子量を下げる場合は、逆にモノマー濃度を増やしたり、3官能以上のアクリレートモノマーを添加してやれば良い。なお、平均架橋間分子量とは、平均架橋間分子量＝全体の分子量／架橋点の数であり、全体の分子量は Σ （各成分の配合モル数×各成分の分子量）であり、架橋点の数は Σ 〔（各成分の官能基数－1）×2〕×各成分のモル数〕である。

【0035】なお、紫外線又は可視光線にて硬化させる場合には、上記電離放射線硬化性樹脂に、さらに光重合開始剤を添加する。ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル類を単独又は混合して用いることができる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いることができる。なお、これらの光重合開始剤の添加量としては、電離放射線硬化性樹脂100質量部に対して、0.1～10質量部程度である。

【0036】なお、電離放射線の線源としては、紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト型蛍光灯、メタルハライドランプ等の光源が使用される。紫外線の波長としては通常190～380nmの波長域が主として用いられる。また、電子線源としては、コッククロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、或いは、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器を用い、100～1000keV、好ましくは、100～300keVのエネルギーをもつ電子を照射するものが使用される。電子線の照射量は、通常2～15Mrad程度である。

【0037】リコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3B中にフィラーFを含有させる事によって、耐摩耗性が向上する。この様なフィラーとしては、例えば、 α -アルミナ、シリカ、炭化ケイ素等の無機粒子、架橋アクリル樹脂ビーズ等の有機粒子等を上記した電離放射線硬化性樹脂からなる組成物に添加して使用する。フィラーの粒子形状、粒径は任意であるが、リコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bを形成する為の塗液の塗工装置の摩耗の問題から球状が望ましい。またフィラーの粒径は平均粒径で通常はリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bの厚みの0.3～2倍程度とするのが良い。0.3未満では十分な耐摩耗性を得にくく、2

を超えるとリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bの表面にフィラーがはみ出して脱落する恐れが出る。くわえて、表面凹凸の為にトップコート層の印刷適性・塗工適性が悪くなる。なお、フィラーの含有量は、リコート性電離放射線硬化性樹脂層3A又は3Bを透過して下の内部絵柄層が見える程度以上の透明性が損なわれない範囲内で、要求物性等により適宜量とすれば良い。

【0038】また、リコート性電離放射線硬化性樹脂層を艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aとするには、更に、上記の様な電離放射線硬化性樹脂の組成物に更に艶消し剤を添加する。艶消し剤としては公知の物で良い。例えば、艶消し剤としては、シリカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の粉末を使用する。

【0039】一方、この様な艶消し剤を添加しなければ、リコート性電離放射線硬化性樹脂層は艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Bとすることができる。なお、艶消し剤を添加しなくても、含有されるフィラーによって艶が低下して差し支える場合には、艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層上に、少なくともその表面凹凸を平坦化する程度の厚さに、フィラー未含有又はフィラー含有量を落とした電離放射線硬化性樹脂層を高艶シーラー層として、形成しても良い。艶消し絵柄層4Bは高艶シーラー層の上に形成する。

【0040】そして、上記の様な組成物からの電離放射線硬化性樹脂は、通常は常温（室温乃至は適宜加熱した塗工温度において）にて液状の塗液として、ロールコート、フローコート等の従来公知の塗工法で塗工する。なお、リコート性電離放射線硬化性樹脂層の厚さは、要求される耐摩耗性の程度等の要求物性に応じて適宜厚さとすれば良く特に制限は無いが、例えば10～50μm程度とする。

【0041】（艶有り絵柄層）艶有り絵柄層4Aは、該層表面が艶有りで、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A上に部分的に形成され、艶有り絵柄層部分が艶有りの絵柄パターンを表現する為の層である。この艶有り絵柄層4Aは、前述した内部絵柄層2でその形成に用いるインキ（又は）塗料を使用して印刷等の公知の形成方法で形成すれば良い。

【0042】そして、艶有り絵柄層4Aの未形成部からは艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aが露出し、この艶有り絵柄層4Aと艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aとによる艶の高低差によって、艶有り絵柄層4Aが形成されたパターン形状に同調した艶の大小による模様を現出させることができる。また、その艶の大小による模様は、艶有り絵柄層4Aと内部絵柄層2との色の差による模様と同調させる事もできる。なお、本発明ではこの艶有り絵柄層の上に、更にトップコート層が形成されるが、このトップコート層は、この艶の高低差（大小）を完全に消失させてしまわない程度の厚さに形成し、この艶の高低差を化粧材表面の意匠表

現とするのである。この様な、艶有り絵柄層4A、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A、及び内部絵柄層2等による意匠表現は任意であるが、例えば内部絵柄層の絵柄は木目柄として、艶有り絵柄層4Aで木目導管溝柄を表現する等ある。もちろん、意匠表現は、この他、石目柄、砂目柄、抽象柄等、用途に応じたもので良い。

【0043】（艶消し絵柄層）艶消し絵柄層4Bは、該層表面が艶消しで、艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3B上に部分的に形成され、前述した艶有り絵柄層の場合とは逆に、艶消しの絵柄パターンを表現する為の層である。この艶消し絵柄層4Bは、上記艶有り絵柄層に用いるインキ（又は塗液）、すなわち、前述した内部絵柄層2でその形成に用いるインキ（又は）塗料に対して、更に艶消し剤を添加したものを使用して、印刷等の公知の形成方法で形成すれば良い。なお、艶消し剤としては公知のもので良く、例えば、艶消し剤としては、シリカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の粉末を使用すれば良い。なお、トップコート層は、上記艶有り絵柄層の場合と同様に、艶消し絵柄層と艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層とによる艶の高低差（大小）を完全に消失させてしまわない程度の厚さとするのはもちろんである。またこの様な、艶消し絵柄層4B、艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3B、及び内部絵柄層2等による意匠表現も任意であるが、例えば、内部絵柄層の絵柄は木目柄として、艶消し絵柄層4Bで木目導管溝柄を表現する等ある。もちろん、意匠表現は、この他、石目柄、砂目柄、抽象柄等、用途に応じたもので良い。

【0044】（トップコート層）トップコート層5は、化粧材の最表面層として位置して、化粧材表面性状を決める層である。最表面層としてのトップコート層の存在によって、リコート性電離放射線硬化性樹脂層が該層中のフィラーの存在によって、たとえその表面が粗面化しても、化粧材表面としては表面ざらつき感を無くす事が可能となる。また、耐摩耗性向上目的で含有させるフィラーは下層のリコート性電離放射線硬化性樹脂層に含有させ、このトップコート層には含有させる必要が無いので、最表面層にフィラーを含有させた場合に起き得る表面ざらつき感、またそれによって起きる、化粧面が水平面用途で使用したときの接触物の損傷・摩耗、等の問題を防げる。更に、このトップコート層によって、リコート性電離放射線硬化性樹脂層上に形成する艶消し絵柄層又は艶有り絵柄層が、簡単に損傷、消失したりしない様な耐摩耗性も付与できる。

【0045】なお、本発明ではこのトップコート層の下に、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層や艶消し絵柄層等を有するので、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層と艶有り絵柄層、或いは艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層と艶消し絵柄層とによる艶

11

の高低差(大小)を、完全に消失させてしまわない程度の厚さにトップコート層を形成することは、言うまでもない。そこで、トップコート層の厚さは、艶消し面の表面凹凸度合いにもよるが、例えば1~5 μm 程度の厚さとする。なお、薄すぎても、トップコート層としての表面保護(例えば耐擦傷性)効果が薄れる。

【0046】この様なトップコート層5としては、汎用のオーバーコート剤が使用可能である。特に耐摩耗性の点で表面性能を向上する為には、オーバーコート剤は硬化性樹脂を用いたものが好ましい。該硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化性樹脂等で良い。トップコート層の形成は、ロールコート等の公知の塗工法、或いはグラビア印刷等の公知の印刷法で形成すれば良い。

【0047】上記熱硬化性樹脂としては、2液硬化型樹脂が使用できる。例えば、2液硬化型ウレタン樹脂等である。2液硬化型ウレタン樹脂としては、主剤にアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールを用い、架橋剤(硬化剤)に2,4-トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートを用いた公知のウレタン樹脂から適宜選択すれば良い。また、上記電離放射線硬化性樹脂としては、前述したリコート性電離放射線硬化性樹脂層で述べた如き電離放射線硬化性樹脂を使用できる。但し、トップコート層ではリコート性は不要な為、リコート性を配慮したフィラー添加及び樹脂選定は必要無い。

【0048】なお、トップコート層中には、耐摩耗性向上目的のフィラーは必須では無いが、表面ざらつき感が出ない程度であれば、フィラーを含有させても良い。含有させるフィラーは前述リコート性電離放射線硬化性樹脂層で述べた如きフィラーである。

【0049】また、トップコート層中には、その表面性状を所望のものとする為に、例えば表面全体の艶調整の為に、フィラーを含有させても良い。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の公知の艶消し剤を使用すれば良い。表面全体の艶調整によって、艶消し(又は艶有り)のリコート性電離放射線硬化性樹脂層と艶有り絵柄層(又は艶消し絵柄層)との組み合わせによる艶の高低模様のその艶を全体として調整する事もできる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の耐摩耗性を有する化粧材を実施例により更に説明する。なお、以下において、「部」とあるのは全て質量基準である。

【0051】〔実施例1〕図1(A)の如き層構成の化粧材Dを次の様にして作製した。シート状の基体1とする化粧原紙として、アクリル樹脂ラテックスを含浸した樹脂含浸紙の片面に、内部絵柄層2として、グラビア印刷法で厚み2 μm の全ベタ層(着色ベタ層)2Aと、木目柄の柄パターン層2Bとをこの順に形成した。なお、

12

全ベタ層には、バインダーの樹脂がアクリル樹脂とニトロセルロース系樹脂との混合物で着色剤が添加されたインキを使用した。また、柄パターン層には、バインダーの樹脂がニトロセルロース系樹脂とアルキド樹脂との混合物で着色剤が添加されたインキを使用した。次いで、下記の(電子線硬化型の)艶消しリコート性電離放射線硬化性樹脂塗料を用いて厚み25 μm の塗膜を塗工形成した後、電子線照射装置を用いて電子線照射を行い塗膜を架橋硬化させて、アルミナをフィラーとして含有しシリカを艶消し剤として含有する、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aを形成した。

【0052】艶消しリコート性電離放射線硬化性樹脂塗料

ウレタンアクリレート	30部
2官能アクリレート系オリゴマー	20部
3官能アクリレート系オリゴマー	10部
シリコンアクリレート	3部
不定形シリカ(平均粒径1.8 μm)	15部
微粉末シリカ(平均粒径0.1 μm)	2部
球状 α -アルミナ(平均粒径25 μm)	20部

【0053】次いで、上記艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3A上に、艶有り絵柄層4Aとして、ポリオールとイソシアネートとかなる2液硬化型アクリルウレタン樹脂系インキをグラビア印刷して、前記内部絵柄層2に同調させた木目導管柄を形成した。

【0054】次いで、下記の電離放射線型のトップコート剤をグラビア塗工法により全面に塗工して厚み3 μm の透明樹脂層5を形成して、化粧シートとなる図1

(A)の如き化粧材Dを得た。

30 【0055】電離放射線硬化型トップコート剤

アクリレートオリゴマー	50部
1,6-ヘキサジオールアクリレート	40部
不定形シリカ(平均粒径1.8 μm)	8部
微粉末シリカ(平均粒径0.1 μm)	1部
両末端メタクリレート変成シリコン	1部

【0056】〔実施例2〕実施例1に於いて、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aに代えて、下記組成の艶有りリコート性電離放射線硬化性樹脂塗料を用いて、艶有りリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Bを形成し、且つ、艶有り絵柄層4Aに代えて、艶消し剤としてシリカを添加したインキを用いて、木目導管柄の艶消し絵柄層4Bを形成した他は、実施例1と同様にし、化粧シートとなる図1(B)の如き化粧材Dを得た。

【0057】艶有りリコート性電離放射線硬化性樹脂塗料

ウレタンアクリレート	30部
2官能アクリレート系オリゴマー	20部
3官能アクリレート系オリゴマー	10部
シリコンアクリレート	3部

球状 α -アルミナ(平均粒径 $25\mu\text{m}$) 20部

【0058】〔実施例3〕実施例2に於いて、トップコート層の形成に用いたトップコート剤を下記組成のトップコート剤に変更し、該トップコート剤を塗布後、 60°C で3日間加熱乾燥してトップコート層を完全硬化させた他は、実施例2と同様にして、図1(B)の如き化粧材Dを得た。

【0059】2液硬化型ウレタン系トップコート剤

アルキド変性アクリルポリオール 100部

変性ポリイソシアネート 15部 10

スリッパ剤(シリコンオイル) 5部

希釈溶剤(酢酸エチル+トルエン) 適当量

【0060】〔比較例1〕実施例1に於いて、艶消しの*

電離放射線硬化性樹脂塗料

ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート 50部

トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート 20部

球状 α -アルミナ(平均粒径 $25\mu\text{m}$) 20部

不定形シリカ(平均粒径 $1.8\mu\text{m}$) 8部

微粉末シリカ(平均粒径 $0.1\mu\text{m}$) 1部

両末端メタクリレート変性シリコン 1部

【0063】〔比較例3〕実施例1に於いて、トップコート層5の形成を省略した他は、実施例1と同様にして化粧材を作製した。

【0064】〔性能評価〕耐摩耗性と、表面ザラツキ感として表面滑り性を、下記のようにして評価して、表1及び表2の如き結果を得た。

【0065】①耐摩耗性: JIS K6902(熱硬化※

表1 耐摩耗性の性能評価

	実施例1~3	比較例1	比較例3
摩耗試験結果	500回	70回	150回
100回摩耗後の導管印刷 (艶有り又は艶消し絵柄層)	導管印刷有り (残存)	—	導管印刷消失

*リコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aと艶有り絵柄層4Aの形成を省略した他は、実施例1と同様にして化粧材を作製した。

【0061】〔比較例2〕実施例1に於いて、基体1に内部絵柄層2を形成した後、艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層3Aとトップコート層5を形成する代わりに、内部絵柄層2の上に直接、艶有り絵柄層4Aを形成した後、フィラー含有の下記の如き電離放射線硬化性樹脂塗料を用いて、最外層として厚み $25\mu\text{m}$ の電離放射線硬化性樹脂層を形成した構成の化粧材を作製した。

【0062】

※性樹脂化粧板試験方法)に準じた方法で試験評価した。

②表面滑り性: 30kPa の荷重で綿布を押し当てた状態で、 10cm の距離を10往復擦り付け、綿布の傷み具合を目視評価した。

【0066】

【表1】

【0067】

★ ★【表2】

表2 表面滑り性及び耐摩耗性の性能評価

	実施例1~3	比較例2	比較例3
表面滑り性 (綿布損傷)	良好: 変化無し	不良: 激しい損傷	やや良好: 変化軽微
摩耗試験結果	500回	500回	150回

【0068】表1の如く、各実施例(実施例1、2及び3)は、比較例(比較例2及び比較例3)に比べて、耐摩耗性が向上し、しかも、表面が削られた際にも、導管(艶有り絵柄層4A又は艶消し絵柄層4B)が簡単に消失せず意匠感が保持される事が確認された。しかも、各実施例は実用上問題の無い耐摩耗性を有しながら、表2の如く、表面滑り性も良好で、滑らかな表面を持つ事が確認された。なお、比較例2は実施例同様に耐摩耗性は良好だが、表面滑り性が不良である。更に、各実施例は、木目導管柄部分とその他の部分とで表面艶状態が異☆50

☆なり意匠感に優れていた。しかし、比較例1では木目導管柄が無い上、艶模様も無く、表面質感及び意匠感に乏しかった。

【0069】

【発明の効果】①本発明の耐摩耗性を有する化粧材によれば、耐摩耗性を向上させる為のフィラーは内部の層の電離放射線硬化性樹脂層に含有させ、且つ該樹脂層はリコート性であるので、該樹脂層を未硬化状態のままで該樹脂層上にトップコート層等を形成した後に該樹脂層を硬化させる様な面倒な事をせずに、該樹脂層を硬化させ

て完成させた後に、該樹脂層上にトップコート層等を密着の問題なく容易に形成でき、自由度の高い構成が可能となり、優れた耐摩耗性が得られることになる。しかも、フィラーは最表面のトップコート層には無く、内部の層である電離放射線硬化性樹脂層に含有させてあるので、フィラーによって表面の艶が低下したり、表面にフィラーが頭出しして表面ざらつき感が生じたり、内装用途（水平面）で表面に接触したものを損傷、摩耗させたりする問題を起こさずに、優れた耐摩耗性が得られる。

【0070】②そして、内部絵柄層と、その上の艶消しとしたリコート性電離放射線硬化性樹脂層と、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層の上に部分的に形成された艶有り絵柄層とを組み合わせる第1の形態の化粧材では、艶有り絵柄層の絵柄に同調した艶模様によって優れた表面質感及び意匠感も得られる。しかも、内部絵柄層はリコート性電離放射線硬化性樹脂層の下に設けてあるのでリコート性電離放射線硬化性樹脂で保護され、また、艶有り絵柄層でもトップコート層の下に設けてあるのでトップコート層によって保護される結果、これら内部絵柄層、艶有り絵柄層の耐摩耗性は良好なものとなる。

【0071】③一方、内部絵柄層と、その上の艶有りとしたリコート性電離放射線硬化性樹脂層と、該リコート性電離放射線硬化性樹脂層の上に部分的に形成された艶消し絵柄層とを組み合わせる第2の形態の化粧材では、艶消し絵柄層の絵柄に同調した艶模様によって優れた表面

質感及び意匠感も得られる。しかも、内部絵柄層はリコート性電離放射線硬化性樹脂層の下に設けてあるのでリコート性電離放射線硬化性樹脂で保護され、また、艶消し絵柄層でもトップコート層の下に設けてあるのでトップコート層によって保護される結果、これら内部絵柄層、艶消し絵柄層の耐摩耗性は良好なものとなる。

【0072】④更に、トップコート層の硬化性樹脂が、電離放射線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂である構成とすれば、熱硬化性樹脂の場合では安価且つ平易に優れた耐摩耗性が得られ、電離放射線硬化性樹脂の場合では極めて優れた耐摩耗性が得られる。

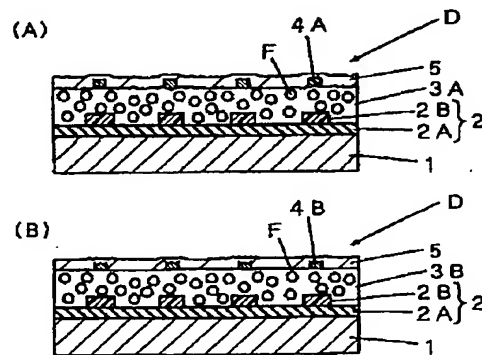
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐摩耗性を有する化粧材の2形態を例示する断面図。

【符号の説明】

- 1 基体
- 2 内部絵柄層
- 2A 全ベタ層
- 2B 柄パターン層
- 3A 艶消しのリコート性電離放射線硬化性樹脂層
- 3B 艶有りのリコート性電離放射線硬化性樹脂層
- 4A 艶有り絵柄層
- 4B 艶消し絵柄層
- 5 トップコート層
- D 化粧材
- F フィラー

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA19H AA20H AJ06H AK01C
AK01E AK25 AK25H AK41H
AL09 AS00E AT00A BA05
BA10A BA10E CA13 CA23C
CC00 DG10 EJ821 GB08
GB81 HB00B HB00D HB01
HB31 JB12E JB13E JB14C
JB14E JK09 JL06 JN21C
JN26C JN26D